

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 03 OCT 2000

WIPO PCT

EP00/9011

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****10/088990****Aktenzeichen:**

199 45 850.2

Anmeldetag:

24. September 1999

Anmelder/Inhaber:Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE**Bezeichnung:**

Dünne schmutzabweisende Beschichtungen

IPC:

C 09 D, B 05 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**München, den 29. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietie...

Patentanmeldung

H 4097

"Dünne schmutzabweisende Beschichtungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen für Edelstahloberflächen sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Edelstahloberflächen.

Im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich sowie in der lebensmittelverarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie werden eine Vielzahl von Apparaten, Geräten und Maschinen aus Edelstahl eingesetzt. Wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit wird dabei der Edelstahl oberflächlich poliert oder gebürstet und ohne weitere Beschichtungen eingesetzt. In dieser Form ist der Edelstahl sehr anfällig gegenüber Anschmutzungen durch Lebensmittel- und Reinigungsmittel oder durch Fingerabdrücke („fingerprints“). Zur Verbesserung der Kratzfestigkeit der Oberfläche bzw. zum Vermeiden von Anschmutzungen sind eine Reihe von Oberflächenbehandlungen des Edelstahls vorgeschlagen worden. Hierbei handelt es sich sowohl um Lackierverfahren von lösungsmittelbasierten und von wässrigen Systemen als auch wässrige elektrophoretisch abscheidbare Tauchlacke oder um Pulverbeschichtungen. Diese Beschichtungen sollen das Anschmutzverhalten sowie die Kratzfestigkeit der Oberfläche verbessern. Allerdings wird mit diesen Beschichtungen die ursprüngliche Erscheinungsform des Substrates verändert, da sie im Vergleich zum unbehandelten Edelstahl sehr stark glänzen oder farbliche Veränderungen aufweisen.

...

Die JP-A-07/258599 (1995) beschreibt Anstrichmittel auf der Basis eines Acrylpolyolharzes, mindestens eines Bindemittels auf der Basis von Isocyanatverbindungen oder Melaminen, mindestens eines Sols von Metalloxiden sowie Katalysatoren und Antioxydationsmittel. Es wird offenbart, daß diese Zusammensetzungen zur Verwendung von Anstrichmitteln geeignet sind, die witterungsbeständig sind und eine bessere Oberflächenhärte als herkömmliche Anstrichmittel auf Acrylatharzbasis aufweisen und eine gute Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegenüber Anschmutzungen aufweisen. Sie sollen zur Lackierung von Waggonen, Baumaterialien und unter anderem auch von Edelstahl geeignet sein.

Die JP-A-07/171496 (1995) beschreibt Beschichtungen aus einem Polyesterharz und einem Topcoat aus einem Silikatharz sowie dessen Verwendung zur Beschichtung von Edelstahl für Außenanwendungen.

Die JP-A-04150976 (1992) beschreibt kratzfeste und kontaminationsresistente beschichtete Edelstahlmateriale, deren Beschichtungsmittel aus einem linearen Polyesterharz und einem Melaminharz besteht.

Die JP-A-01/151409 beschreibt Edelstahloberflächen mit einer Oberflächenrauigkeit von 1 bis 2,5 µm die mit einem Polysiloxan, Polyurethan oder Acrylharz beschichtet wurden. Es wird gesagt, daß die so beschichteten Edelstahlbleche für Außenbeplankungen von Eisenbahnwagen, Fahrstuhlüren und ähnliches geeignet sind.

Die JP-A-02/228372 (1990) beschreibt eine wetterbeständige und gegen Anschmutzungen beständige hochglänzende harte Pulverbeschichtung auf der Basis eines Acrylatpolyesters und eines blockierten Polyisocyanates sowie von Pigmenten zur Beschichtung von Edelstahl.

Trotz des umfangreichen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Beschichtungsmitteln und Verfahren zur Beschichtung von

Edelstahloberflächen. Insbesondere sollen diese Beschichtungssysteme möglichst auf der Basis von wäßrigen Bindemittelsystemen bestehen. Das gute Anschmutzverhalten und die Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche sollen gegeben sein, außerdem soll die natürliche Optik insbesondere von gebürsteten Edelstahloberflächen erhalten bleiben. Über die letztgenannte Eigenschaft werden im Stand der Technik keine Ausführungen gemacht. Es bestand also die Aufgabe, ein dünnes, einschichtiges Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das über die vorgenannten Kriterien hinaus zusätzlich eine hohe Beständigkeit gegenüber den stark alkalischen und sauren Reinigern, wie sie z. B. bei Küchengeräten oder bei Geräten der lebensmittelverarbeitenden Industrie eingesetzt werden, aufweisen. Weiterhin soll das Bindemittel mit allen herkömmlichen Applikationsverfahren appliziert werden können.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in Bereitstellung einer wäßrigen Zusammensetzung, die mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer enthält, wobei die Isocyanatgruppen vorzugsweise in blockierter Form vorliegen, weiterhin enthält das Bindemittel eine oder mehrere vernetzungsfähige Polymerdispersionen oder gelöste Polymere sowie ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufshilfsmittel sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Edelstahl mit kratzfesten, schmutzabweisenden und hydrolysebeständigen Beschichtungen, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte beinhaltet:

- a) falls notwendig, wird die Oberfläche des Edelstahls gereinigt und entfettet,
- b) ggf. wird die Oberfläche anschließend gespült
- c) ggf. wird die Oberfläche mit einem Haftvermittler behandelt,
- d) es wird die Beschichtungszusammensetzung in einer solchen Menge aufgebracht, daß nach dem Aushärten eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 0,1 bis 10 g/m², vorzugsweise 0,5 bis 5 g/m² erhalten wird,

...

- e) ggf. werden die flüchtigen Bestandteile, insbesondere das Wasser abgedampft,
- f) anschließend erfolgt das Aushärten der Beschichtung bei Temperaturen zwischen 100 °C und 250 °C Peak-Metal-Temperatur (PMT) für einen Zeitraum zwischen 0,5 Sekunden und 40 Minuten.

In bevorzugter Weise wird das Beschichtungsmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer/oder Walzapplikationen oder auch durch Pinselauftrag auf die Werkstück- bzw. Metallbandoberfläche aufgebracht.

Wenn nicht direkt das Edelstahlband im coil-coating Prozeß sondern geformte Edelstahlteile beschichtet werden sollen, sind vorzugsweise alle in der Lackiertechnik gebräuchlichen Spritzsysteme wie z.B. airless, air-assisted oder elektrostratisch unterstützte Spritzverfahren anzuwenden.

Die bevorzugten Verwendungen des erfindungsgemäß beschichteten Edelstahls sind dabei die Herstellung von Maschinen, Geräten und Gegenständen für den Haushaltsbereich, den Sanitärbereich, den Klinikbereich sowie für die lebensmittelverarbeitende oder pharmazeutische Industrie.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittelsystems ist es dabei eine Zubereitung eines Polyurethanprepolymers, das im wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr enthält. Dieses Polyurethanprepolymer wird in an sich bekannter Weise aus hydroxyfunktionellen Polyestern, hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Epoxiden und aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten aufgebaut. Die hierfür einzusetzenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanate werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat, ...

Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-Diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat ($C_{12}DI$). Ggf. können auch die entsprechenden trimeren Biuretisierungs- bzw. Isocyanuratisierungs-Produkte der vorgenannten Diisocyanate verwendet werden.

Als Polyole sind Polyester mit Molekulargewichten zwischen 400 und 10000, vorzugsweise zwischen 400 und 5000 geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Auch hydroxyfunktionelle Polycarbonate lassen sich als Polyolkomponente für die erfindungsgemäß einzusetzende Polyurethan-Zubereitung verwenden.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyzeriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyzerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.

Die Polytetramethylenglykole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, sind ebenfalls als Polyole zumindest mitverwendbar. Dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglykole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Ebenso können die an sich bekannten hydroxyfunktionellen Acrylate bzw. Methacrylate als Polyol eingesetzt werden, ihre Molekulargewichtsbereiche liegen zwischen etwa 400 und 10000.

Da die Polyurethanzubereitungen wäßrige Systeme sind, haben die Polyurethanprepolymeren in der Regel keine freien Isocyanatgruppen, sondern sie sind zumindest zum großen Teil mit Hilfe von Blockierungsmitteln blockiert. Diese Blockierungsmittel werden ausgewählt aus Aldoximen, Ketoximen, Laktamen, Imidazolverbindungen, β -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Malonsäure-dialkylester oder Acetessigester. Weitere an sich bekannte Blockierungsmittel können Alkohole, Phenole, insbesondere Alkylphenole, Thioalkohole, Thiophenole, sekundäre Amine, Amide, Imide oder Hydroxamsäureester sein. Diese Blockierungsgruppen werden dann beim Aushärten bzw. Vernetzen des Bindemittelsystems, ggf. unter Mitwirkung von Katalysatoren, freigesetzt, so daß die dann frei werdenden Isocyanatgruppen mit anderen reaktiven Gruppen wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen aus anderen Bindemittelbestandteilen reagieren können und so zum Molekulargewichtsaufbau bzw. zur Vernetzung des Bindemittelsystems beitragen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen enthalten als weitere vernetzungsfähige Polymerdispersionen oder Polymerlösungen Bindemittel auf der Basis von (Meth)acrylatcopolymeren, Hydroxyl-funktionelle Polyurethandispersionen auf der Basis von Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen oder Polyetherpolyolen. Weitere Bindemittelkomponenten können Epoxidharz-Dispersionen - ggf. mit freien Hydroxylgruppen oder mit Aminen modifiziert - oder wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Melamin-Formaldehydharze oder Harnstoff-Formaldehydharze sein. Anstelle der (Meth)acrylathomo- und/oder Copolymerdispersionen können auch Butadien-Copolymerdispersionen oder Styrol-Copolymerdispersionen zumindest teilweise Einsatz finden. Dabei können die vorgenannten Copolymeren auf Basis olefinisch ungesättigter Monomere noch an sich bekannte vernetzungsfähige Comonomere enthalten. Beispielhaft erwähnt

seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidyl-(meth)acrylat, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N,N-bis-alkoxymethylmethacrylamid und ähnliche thermisch vernetzbare Gruppen, wobei die Alkoxygruppe 1 bis 4 C-Atome haben kann. Weiterhin können an sich bekannte Vernetzer in Form von Epoxidharz-Dispersionen oder Harnstoffderivaten Mitverwendung finden. Besonders bevorzugt sind dabei selbstvernetzende oder fremdvernetzbare (Meth)acrylatdispersionen bzw. Emulsionen, Epoxidharze oder methylierte Melamin-Formaldehydharze wie das Methoxymethyl-methylol-melamin.

Neben den vorgenannten Bindemitteln enthält die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung noch Additive, die die Verlaufseigenschaften und die Filmbildung der applizierten Dispersionen oder Lösungen positiv beeinflussen. Beispiele hierfür sind geringe Mengen an im wesentlichen flüchtigen organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie z.B. Butylglykol, 2-Butanol sowie Lösungen oder Dispersionen von Mercaptoestern, fluorierten Polysiliconglycolen, Silikonglycolen, niedermolekularen Acrylatcopolymeren, Polyether-Polysiloxancopolymeren und ähnlichen Verlaufshilfsmitteln. Weiterhin können sogenannte „Crosslinker“ in Form von polyfunktionellen Aziridin-gruppenhaltigen Vernetzern für carboxylgruppenhaltige Polymere oder auch Polyepoxiddispersionen eingesetzt werden. Weiterhin können kolloidale Kieselsäure-Lösungen als Hilfsmittel mitverwendet werden. Wenn die Kieselsäurepartikel in nanoskaliger Form vorliegen, erhöhen sie die Kratzfestigkeit der Beschichtung, ohne das optische Erscheinungsbild zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten

0 bis 25 Gew.% vorzugsweise 5 – 10 Gew. % Polyurethanprepolymer (als Aktivsubstanz),

0,5 bis 150 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 100 Gew.% vernetzende Polymerkomponente, bezogen auf die Polyurethan-Aktivsubstanz,

0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% (bezogen auf die Gesamtzubereitung) an Verlaufsmittel sowie

2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.% (bezogen auf Gesamtzusammensetzung) an filmbildenden Lösungsmitteln.

Wenn die Zusammensetzungen kein blockiertes Polyisocyanat-Polyurethanprepolymer enthalten, müssen andere vernetzende Polymerkomponenten zugegen sein, insbesondere sind dies Epoxidharzemulsionen in Kombination mit Polyamin-Adukten (als Lösung in Wasser).

Hierbei schließt der Begriff „Aktivsubstanz“ das Dispersionsmedium wie Wasser und flüchtige Lösungsmittel aus, während diese in der „Gesamtzusammensetzung“ mitenthalten sind. Der pH-Wert der Zubereitungen liegt zwischen 7,0 und 9,0.

Es kann zweckmäßig sein, vor der Aufbringung des organischen Bindemittels einen Haftvermittler anzuwenden. Beispiele für derartige Haftvermittler sind Alodine NR 1453 (Fa. Henkel) sowie ähnliche im Coil-Coating-Verfahren eingesetzten Haftvermittler auf der Basis von Hexafluorotitanaten, Phosphorsäuren oder Polyphenolen wie sie z.B. in der WO 99/16827 oder in der WO 98/47631 zur Vorbehandlung von metallischen Substraten offenbart werden. Weiterhin können Organophosphonsäuren oder organofunktionelle Silane als Haftvermittler eingesetzt werden.

Neben den vorgenannten Verlaufshilfsmitteln und Benetzungsmitteln sowie Filmbildnern können Pigmente nur eingesetzt werden, wenn ihre Teilchengröße im Nanometer-Bereich ist, da die erfindungsgemäßen Zubereitungen transparent sein sollen. Weiterhin können übliche Alterungsschutzmittel und anorganische Hilfsstoffe eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen gute Beständigkeit und Verschmutzungsresistenz gegen eine Vielzahl von Agenzien, wie sie z.B. im Haushaltsbereich oder in der Lebensmittelindustrie vorkommen, auf: gute

Beständigkeit gegen schwarzen Tee, schwarze Tinte, Kondensmilch, Fruchtsäfte, Essig, Senf, Ketchup, Mayonnaise, Zwiebel. Die bei unbeschichteten Edelstahloberflächen nach dem Anfassen verbleibenden Fingerabdrücke werden bei erfindungsgemäß beschichtetem Edelstahl ebenfalls vermieden. Insbesondere sind sie auch gegen saure und stark alkalische Reinigungsmittel wie z.B. Spülmittel, Backofenspray, sogenannte „Stahl-Glanz“- oder Allzweckreiniger auch bei Temperaturen bis zu 60°C stabil. Dabei bleibt auch die visuelle Erscheinung der gebürsteten Oberfläche vollständig erhalten, auch wenn absolute Glanzgradmessungen Abweichungen vom unbeschichteten Edelstahl aufweisen.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsprozent bzw. Gewichtsteile bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Beispiele

In Analogie an die JP-A-07/171496 wurden Beschichtungen hergestellt und auf ihre Tauglichkeit als schutzabweisende Funktionsbeschichtung für Edelstahloberflächen geprüft. Die Beschichtungen zeigten starke Gelbfärbung und waren nicht resistent gegen Säuren und Alkalien wie sie in Lebensmitteln auftreten.

Auch Beschichtungsmittel aus linearem Polyesterharz und einem Melaminharz analog zur JP-A-04/150976 ergaben dicke gelbliche Schichten und waren nicht hydrolysebeständig.

Beschichtungen bestehend aus einem Polysiloxan und einem Polyurethan analog zur JP-A-01/151409 waren nicht resistent gegen Säuren, Alkali bzw. Lebensmittel.

Bei den nachfolgenden Beschichtungen gemäß vorliegender Erfindung wurden gebürstete Edelstahlbleche verwendet, die mit einer 2,5 %igen Lösung von Ridoline C 72 (Firma Henkel) 20 bis 30 Sekunden bei 60° im Spritzverfahren vorbehandelt wurden. Anschließend wurde ein Haftvermittler mittels Lackschleuder oder im Tauchbad aufgebracht und getrocknet. Die Trocknungsmethode des Haftvermittlers richtete sich dabei nach dem Applikationsverfahren: Bei Verwendung der Lackschleuder wurde 2 Minuten bei 70°C im Ofen getrocknet, bei Verwendung des Tauchverfahrens wurde das beschichtete Substrat nach dem Tauchen durch Abblasen mit Druckluft getrocknet. Als Haftvermittler wurden alternativ 1 bis 20 %ige Lösungen von Alodine NR 1453 oder Granodine 1455 (beide Firma Henkel) verwendet. Anschließend wurden die erfindungsgemäßen schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen mit Hilfe einer Lackschleuder oder einer Laborspritzpistole appliziert, so daß sich nach Einbrennen bei 170 °C für 20 Minuten im Umluftofen eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 1 bis 3 g/m² ergab. Für die erfindungsgemäßen Beschichtungen wurden Bindemittel und Hilfsstoffe als wässrige Dispersion bzw. Lösung in organischen Lösungsmitteln eingesetzt, so daß die Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen durch einfaches Vermischen unter Rühren bis zur Homogenität erfolgen konnte. Die einzelnen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle1:

	Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
1	VE-Wasser	52,1	29,4	27,2	68,3	34,5	71,4	75	74
2	Butylglykol	10,0	-	-	-	-	-	-	-
3	Dowanol DPM	-	10,0	10,0	-	-	-	-	-
4	blockiertes Poly-isocyanat auf IPDI-Basis (28 Gew% in Wasser)	35,7	53,6	53,5	-	35,7	-	-	-
5	blockiertes Poly-isocyanat auf IPDI-Basis (45 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	22,2	-	-
6	PUR mit temp.blockierten Isocyanatgruppen (40 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	-	25	-
7	PUR mit blockierten Isocyanatgruppen (60 Gew.% in Wasser)	-	-	-	-	-	-	-	15
8	Acrylat-Copolymer-Emulsion (46 Gew% in Wasser)	2,2	-	-	-	-	3,3	-	11
9	Polyurethan auf Polycarbonat-Diol-Basis (35 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	28,6	-	-	-
10	Epoxidharz-Emulsion (56 Gew% in Wasser)	-	-	5,2	26,8	-	-	-	-
11	aliphatisches Polyamin-Addukt (15%-ige Lsg. in Wasser)	-	-	-	4,4	-	-	-	-
12	Fluorpolymer-Emulsion (50% Perfluorverb. in Wasser)	-	-	-	-	1,0	-	-	-
13	Teilmethyloliertes Melaminharz (88 Gew% in Isopropanol)	-	6,8	-	-	-	-	-	-
14	SiO ₂ -Sol (12,5 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	3,1	-	-
15	Polyethermodifiziertes Polysiloxan (52 Gew% in DPM)	-	0,2	-	-	0,2	-	-	-
16	pH-Wert	8,2	8,3	8,5	9,0	8,0	8,8	7,8	7,5
17	Glanzmessung 20° (glänzend appliziert)								
	Bürstung längs (Stand. 114)	58,8	68,8	83	80	84,3	52,2	75,2	21,4
	Bürstung quer (Stand. 61)	30,9	46,1	44	48	49,7	29,3	42,9	16,5
18	Glanzmessung 60° (matt appliziert)								
	Bürstung längs (Stand. 184)	63	82	-	-	-	-	-	-
	Bürstung quer (Stand. 64)	35	64						
19	Farbmessung Gelbgrad b*-Wert (Standard 3,7)	4,4	4,0	3,2	3,6	4,3	4,4	4,8	3,9

In der vorstehenden Tabelle bedeuten DPM in Zeile 3 Dipropylenglycolmonomethylether. Die blockierten Polyisocyanate gemäß Zeile 4 und 5 sind hilfslöserfrei in wasserdispersierte mit 2-Butanonoxim blockierte Polyisocyanat-Derivate mit einem latenten NCO-Gehalt (rechnerisch bezogen auf

...

Festkörper) von 10 bzw. 11%. Die Polyurethanharze (PUR) gemäß Zeile 5 und 6 sind anionische Dispersionen von Polyurethanharzen mit vernetzungsfähigen, blockierten Isocyanatgruppen mit einer Funktionalität größer drei. Die Acrylat-Copolymer-Emulsion gemäß Zeile 7 ist eine Dispersion aus (Meth)acrylatcopolymeren aus C1-C4-Estern der (Meth)acrylsäure mit N-Alkylolacrylamid-Gruppen, Viskosität 36 mPas/25°C, MFT 15°C. Das Polyurethan gemäß Zeile 9 ist eine anionische Polyurethandispersion auf Basis eines aliphatischen Polycarbonats, die N-Methylpyrrolidon als Filmbildner-Hilfsmittel enthält. Die Fluorpolymer-Emulsion gemäß Zeile 12 ist ein Fluorethylen-Vinylethercopolymer und dient wie das Polyether modifizierte Polysiloxan gemäß Zeile 15 als Tensid zur Verbesserung der Untergrundbenetzung der wässrigen Beschichtungszusammensetzung. Das Melaminharz gemäß Zeile 13 ist eine Mischung von Methoxymethylmethylolmelamin-Isomeren.

Die Glanzgradmessung erfolgte mit einem Micro-TRI-gloss Meßgerät der Firma Byck-Gardner. Da die Oberfläche der Edelstahlbleche durch die Bürstung strukturiert war, wurde die Messung einmal längs der Bürstungsrichtung und einmal quer dazu gemessen und zum Standard (nicht lackierten Material) verglichen. Dabei zeigt sich in beiden Fällen quer zur Bürstungsrichtung ein signifikant niedriger Glanzgradwert als längs zur Bürstungsrichtung. Aus den Meßwerten kann abgelesen werden, daß der optische Eindruck der Bürstung nach Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitgehend erhalten blieb, was auch durch die visuelle Beurteilung bestätigt wurde. Die farbmetrische Bestimmung der Farbabstände erfolgte nach der CIELAB-Formel, wobei nur der b-Wert beachtet wurde als ein Indiz für eine Vergilbung der an sich farblosen Beschichtung. Wie aus dem Vergleich zum unbeschichteten Standard in Zeile 19 ersichtlich, ist bei allen Beschichtungen kaum ein Gelbgrad festzustellen, auch dies wird durch visuelle Beurteilung bestätigt.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Oberflächeneigenschaft sowie der Beständigkeitsuntersuchungen der erfindungsgemäßen Beschichtungen zusammengestellt. Die Oberflächeneigenschaften, hier

...

insbesondere die Kratzfestigkeit und die Empfindlichkeit gegen Fingerabdrücke sind bei allen erfindungsgemäßen Beschichtungen mindestens gleich dem unbehandelten Standard, in den meisten Fällen sogar deutlich besser als der unbehandelte Standard. Das gleiche gilt für die Beständigkeit gegen gängige Lebensmittel und milde Reiniger. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich sogar so gestalten, daß sie auch gegen sehr aggressive Reiniger wie Backofenreiniger oder Ceranreiniger beständig sind.

Tabelle2:

Bei- spiel.	Oberflächeneigenschaft			Beständigkeit gegen					
	Finish ¹⁾	Kratzfest- keit ²⁾	Finger- prints ³⁾	Lebens- mittel ⁴⁾	milde Reiniger ⁴⁾	agressive Reiniger ⁴⁾	Wasser- dampf ⁵⁾	UV ⁶⁾	Tempe- ratur ⁷⁾
1	0	+	+	+	0	-	+	0	0
2	0	+	+	+	0	0	+	0	+
3	0	+	+	+	0	0	+	+	+
4	0	+	+	0	0	-	n.a.	n.a.	n.a.
5	0	+	+	+	0	-	n.a.	n.a.	n.a.
6	0	+	+	+	0	-	n.a.	n.a.	0
7	0	0	0	0	0	-	n.a.	n.a.	0
8	0	0	+	-	-	-	n.a.	n.a.	0

- 1) optische Beurteilung, keine Veränderung des Aussehens nach Beständigkeitstest angestrebt
- 2) bestimmt mit Härteprüfstab 318, Fa. Erichsen
- 3) optische Begutachtung von Fingerabdrücken
- 4) angeschmutzte Prüfbleche werden 1 h bei 60°C gelagert, mit Wasser abgewaschen und optisch begutachtet. Lebensmittel: Senf, Tee, Mayonnaise, Ketchup, Zitronensaft etc., milde Reiniger: Allzweckreiniger, Spülmittel etc., aggressive Reiniger: Backofenreiniger, Ceranreinger etc.
- 5) 90° gewinkelte Prüfbleche werden 2 h mit Wasserdampf behandelt und optisch begutachtet
- 6) Prüfbleche werden 48 h im Uvasol 2-Bestrahlungssystem (Fa. Hönle) belassen. Anschließend wird der ΔE -Wert mittels Farbmeßgerät „micro-color“ (Fa. Lange) bestimmt
- 7) Prüfbleche werden 1 h einer Temperatur von 150°C ausgesetzt. Anschließend wird der ΔE -Wert mittels Farbmeßgerät „micro-color“ (Fa. Lange) bestimmt

Testergebnisse

- 0 gleich dem unbehandelten Standard
 + besser als unbehandelter Standard
 - schlechter als unbehandelter Standard
 n.a. nicht verfügbar (not available)

Patentansprüche

1.) Wäßrige Zusammensetzung zur Beschichtung von Edelstahl enthaltend

- a) mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer mit zumindest teilweise blockierten Isocyanatgruppen
- b) mindestens eine weitere vernetzungsfähige Polymerdispersion oder Polymerlösung
- c) ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufshilfsmittel.

2.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte blockierte Polyurethanprepolymer aus niedermolekularen Polyolen und aliphatischen Diisocyanaten aufgebaut ist.

3.) Zusammensetzung nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Blockierungsmittel ausgewählt wird aus Aldoximen, Ketoximen, Lactamen, Imidazolverbindungen, β -Dicarbonylverbindungen, Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen, Thiophenolen, sekundären Aminen, Amide, Imiden oder Hydroxamsäureestern.

4.) Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diisocyanat verwendet wird ausgewählt aus der Gruppe

4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-Trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-Trimethylhexan, Butan-1,4-Diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI).

5.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die weitere vernetzungsfähige Polymerkomponente (b) ausgewählt wird aus reaktiven (Meth)acrylatcopolymeren, Polyurethandispersionen auf Polyesterol-,

...

Polycarbonat- oder Polyetherbasis, Epoxidharz-Dispersionen oder wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Melamin-Formaldehyd-Harzen.

- 6.) Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 zur Herstellung dünner, schmutzabweisender hydrolysebeständiger und kratzfester Beschichtungen auf Edelstahl.
- 7.) Verfahren zum Beschichten von Edelstahl mit kratzfesten, schmutzabweisenden dünnen Schichten gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Schritte
 - ggf. Reinigen und Entfetten des Edelstahls,
 - ggf. Spülen der Oberfläche,
 - ggf. Behandeln der Metalloberfläche mit einem Haftvermittler,
 - Beschichten der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, so daß nach dem Aushärten eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 0,1 bis 10 g/m² vorzugsweise 0,5 bis 5 g/m² erhalten wird,
 - ggf. Abdampfen der flüchtigen Bestandteile,
 - Aushärten der Beschichtung bei Temperaturen zwischen 100° und 250° C für einen Zeitraum von 0,5 Sekunden bis 40 Minuten.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzenapplikationen auf die Bandoberfläche aufgebracht wird.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 durch Spritzapplikation oder durch Pinselauftrag auf die Oberfläche des geformten Werkstücks aufgebracht wird.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Spritzsystem ein airless, air-assisted oder elektrostatisch unterstütztes Spritzverfahren angewendet wird.
- 11.) Verwendung des nach Anspruch 7 bis 10 beschichteten Edelstahls zur Herstellung von Maschinen und Geräten für den Haushalts-, Sanitär- und Klinikbereich sowie für die lebensmittelverarbeitende oder pharmazeutische Industrie

Zusammenfassung

Wässrige Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer mit zumindest teilweise blockierten Isocyanatgruppen sowie mindestens eine weitere vernetzungsfähige Polymerdispersion oder Polymerlösung und ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufsmittel eignen sich zur Herstellung von dünnen, schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen für Edelstahloberflächen. Insbesondere im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich sowie in der lebensmittelverarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie sind derartig beschichtete Edelstahloberflächen einsetzbar, da sie nicht mehr anfällig gegen Verschmutzungen durch Lebensmittel, Reinigungsmittel oder durch Fingerabdrücke sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)